

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Int. Cl.:

C 07 d, 5/40

C 07 d, 5/46; C 07 d, 63/16;

C 07 d, 51/70; C 08 k, 1/75;

D 06 l, 3/00

⑩

Offenlegungsschrift 2161 082

⑪

Deutsche Kl.:

12 q, 24

12 q, 26

12 p, 6

39 b8, 1/75

8 i, 1

⑫

Aktenzeichen: P 21 61 082.2

⑬

Anmeldetag: 9. Dezember 1971

⑭

Offenlegungstag: 14. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Benzofurane

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt: Mach, Wolfgang, Dr., 6832 Hockenheim;
Scheuermann, Horst, Dr., 6700 Ludwigshafen

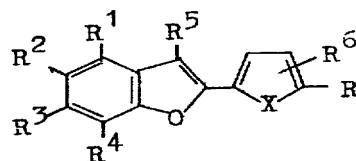
DT 2161 082

Unsere Zeichen: O.Z. 27 847 Bg/Fe

6700 Ludwigshafen, den 8.12.1971

Benzofurane

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I



I ,

in der

X den Rest -CH=CH-, -S- oder -O-,

R¹ Wasserstoff, Alkyl oder zusammen mit R² einen annellierten Benzring,R² Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Carboxyl, Carbalkoxy, Carbamoyl, Alkylcarbamoyl, Dialkylcarbamoyl, Alkylsulfonyl, Alkyloxysulfonyl, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Di-alkylaminosulfonyl oder eine Sulfonsäuregruppe,R³ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy,R⁴ Wasserstoff, Alkyl oder Halogen,R³ und R⁴ zusammen einen annellierten Benzring,R⁵ Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,R⁶ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Cyan und

R Wasserstoff, Cyan, Carbalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, Aminosulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminosulfonyl oder Alkoxyssulfonyl oder eine Sulfonsäuregruppe bedeuten.

Im Rahmen der allgemeinen Definition sind unter Alkyl und Alkoxy besonders Reste mit 1 bis 4 C-Atomen, unter Halogen Chlor oder Brom, unter Carbalkoxy Reste mit insgesamt 2 bis 9 C-Atomen, unter N-substituierten Carbamoylresten solche mit bis zu 11 C-Atomen, unter Alkylsulfonyl und Alkoxyssulfonyl Reste mit 1 bis 4 C-Atomen und unter N-substituierten Aminosulfonylresten solche mit bis zu 11 C-Atomen zu verstehen.

629/71

-2-

309824/1204

Einzelne Alkylreste für R¹ bis R⁶ sind z. B. Methyl, Äthyl oder t-Butyl. Alkoxyreste sind z. B. Methoxy, Äthoxy oder Butoxy.

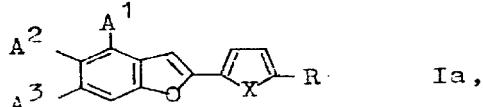
Reste R² sind außer den schon einzeln genannten z. B.: Carbomethoxy, Carboäthoxy, Carbobutoxy, Carbo- β -hydroxyäthoxy, Carbo- β -methoxy-äthoxy, N-Methylcarbamoyl, N-Äthylcarbamoyl, N-Butylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N,N-Diäthylcarbamoyl, N,N-Dibutylcarbamoyl, Methylsulfonyl, Äthylsulfonyl, Methoxysulfonyl, Äthoxysulfonyl, Butoxysulfonyl, Methylamino-sulfonyl, Dimethylamino-sulfonyl, Butylamino-sulfonyl sowie die Reste der Formeln:

COOC₂H₄OC₂H₅, COOC₂H₄OC₄H₉, COO(C₂H₄O)₂H, COO(C₂H₄O)₂CH₃,
COO(C₂H₄O)₂C₂H₅, COO(C₂H₄O)₂C₄H₉, CON_{C₂H₄H₉}^{CH₃}, CONHC₂H₄OH,
CON(C₂H₄OH)₂, CON(C₂H₄OOCCH₃)₂, CON_{C₂H₄OH}^{C₂H₅}, CONHCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂,
CONHC₃H₆N(C₄H₉)₂, CON \square , CON \square , CON \square O, CON \square NH, CON \square N-CH₃,
CON \square N-CH₂CH₂OH, SO₂NHCH₂CH₂OH, SO₂N(CH₂CH₂OH)₂, SO₂N(CH₂CH₂OOCCH₃)₂
SO₂N_{C₄H₉}^{CH₃}, SO₂NHC₃H₅N(CH₃)₂, SO₂NHC₃H₆N(C₄H₉)₂, SO₂N_{C₂H₄OH}^{C₂H₅}, SO₂N \square ,
SO₂N \square , SO₂N \square O, SO₂N \square N-CH₃, SO₂OC₂H₄OCH₃, SO₂OC₂H₄OC₂H₅,
SO₂OC₂H₄OC₄H₉, SO₂(OC₂H₄)₂OCH₃, SO₂(OC₂H₄)₂OC₂H₅ oder
SO₂(OC₂H₄)OC₄H₉.

Gegebenenfalls substituierte Phenylreste für R⁵ sind z. B.: Chlorphenyl, Methylphenyl, Methoxyphenyl oder Äthoxyphenyl.

Für R sind im Rahmen der angegebenen allgemeinen Definition dieselben Reste wie für R² zu nennen.

Von besonderer technischer Bedeutung sind Verbindungen der Formel Ia



in der

A¹ Wasserstoff oder zusammen mit A² einen annellierten Benz-

309824/1204

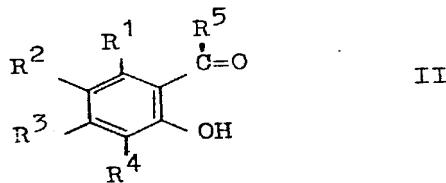
-3-

ring,
A² Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Carboxyl,
Carbalkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl und
A³ Wasserstoff, Methoxy, Äthoxy, Propoxy oder Butoxy bedeuten
und
X und R die angegebenen Bedeutungen haben.

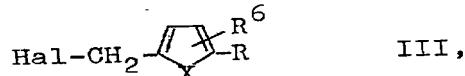
Bevorzugte Reste A² sind:
Wasserstoff, Chlor, tert.-Butyl, Carbomethoxy, Carboäthoxy,
Carbobutoxy, Carbo- β -methoxy-äthoxy, N-Butyl-carbamoyl,
N-Äthylcarbamoyl, N,N-Dimethylcarbamoyl, N,N-Diäthylcarbamoyl,
N,N-Dibutylcarbamoyl, sowie die Reste der Formeln CON \square O,
CON \square N-CH₂CH₂OH, CON \square N-CH₃, SO₂N \square O oder SO₂N \square N-CH₃.

Bevorzugte Reste R sind:
Cyan, Carbomethoxy, Carboäthoxy, Carbobutoxy, Carbo- β -meth-
oxyäthoxy, N-Methylcarbamoyl, N-Butylcarbamoyl, N,N-Dimethyl-
carbamoyl, N,N-Diäthylcarbamoyl oder N,N-Dibutylcarbamoyl
sowie die Reste der Formeln COOC₂H₄OC₂H₅, COOC₂H₄OC₄H₉,
COO(C₂H₄O)C₄H₉, CON(C₂H₄OH)₂, CON \square O, CON \square NH, CON \square N-CH₃,
CON \square N-CH₂CH₂OH oder CON \square .

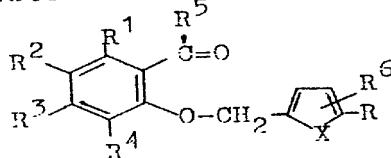
Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I kann man Ver-
bindungen der Formel II



mit Verbindungen der Formel III



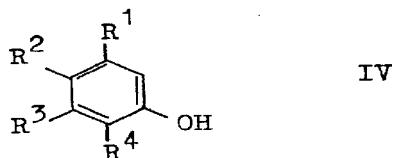
in der Hal Chlor oder Brom bedeutet, umsetzen und die Zwi-
schenprodukte der Formel



309824 / 1204

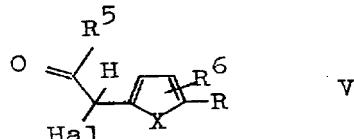
in die Verbindungen der Formel I umwandeln. Diese Methode ist im Prinzip aus der Literatur bekannt und bei der Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I analog anwendbar.

Man kann auch Phenolderivate der Formel IV



2161082

mit Verbindungen der Formel V



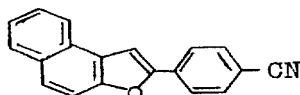
zu den Verbindungen der Formel I umsetzen.

Einzelheiten der Herstellung sind den Beispielen zu entnehmen.

Die neuen Verbindungen sind farblos bis schwach gelblich und eignen sich je nach Konstitution als optische Aufheller für natürliche und synthetische Fasern, insbesondere Polyamide, Celluloseester, Polyester und Acrylnitrilpolymerisate. Sie sind ebenfalls zur Masseaufhellung dieser Substrate geeignet.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben über Teile und Prozente auf das Gewicht.

Beispiel 1



a) 1-Formyl-naphthyl-(2)-4'-cyan-benzyl-ether

erhält man durch sechsstündiges Kochen einer Mischung aus 5,16 Teilen 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4,54 Teilen p-Cyanbenzylchlorid,

-5-

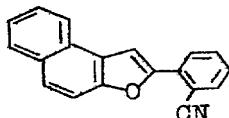
309824/1204

6,35 Teilen wasserfreier Soda und
0,05 Teilen Natriumjodid in
35 Teilen Methanol, anschließendes Abkühlen auf 20 °C, Zu-
gabe von
100 Teilen Wasser und Absaugen der ausgefallenen Substanz.
Die Ausbeute dieser Zwischenverbindung beträgt 4 Teile, der
Schmelzpunkt liegt bei 161 bis 163 °C.

b) 4,5-Benzo-2-(p-cyanphenyl)-benzofuran

Man erhitzt eine Mischung aus
4,3 Teilen der gemäß a) erhaltenen Zwischenverbindung,
4,14 Teilen Kaliumcarbonat und
30 Teilen Glykolmonomethyläther 10 Minuten lang auf 123 °C.
Man kühlt dann auf 20 °C ab, gibt 100 Teile Wasser hinzu und
saugt das ausgefallene Produkt ab. Die Ausbeute beträgt 3,5
Teile, der Schmelzpunkt liegt bei 166 °C.

Beispiel 2

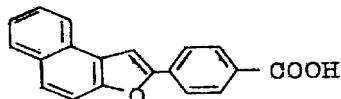


4,5-Benzo-2-(o-cyanphenyl)-benzofuran

14 Teile 2-(1-Formyl-naphthyl)-(o-cyanbenzyl)-äther,
13,82 Teile Kaliumcarbonat und
80 Teile Glykolmonomethyläther werden 90 Minuten unter
Rühren und Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen auf
20 °C wird die Mischung in 1 000 Teile Wasser eingerührt, der
Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Nach dem Umkristalli-
sieren aus Alkohol erhält man 12 g farblose Kristalle, die
bei 163 bis 164 °C schmelzen.

Beispiel 3

4,5-Benzo-2-(p-carboxy-phenyl)-benzofuran



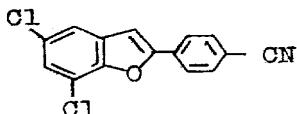
20 Teile 4,5-Benzo-2-(p-cyanphenyl)-benzofuran,
10 Teile Natronlauge,

-6-

309824 / 1204

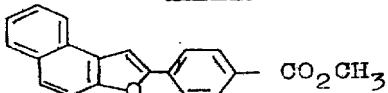
50 Teile Wasser und
100 Teile Glykolmonomethyläther werden 6 Stunden bei 100 °C
gerührt, dann werden nach dem Abkühlen auf 20 °C
50 Teile konzentrierte Salzsäure zugegeben. Anschließend
wird die Reaktionsmischung in
2000 Teile Wasser eingerührt, das ausgefallene Produkt abge-
saugt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 15 Teile, der
Schmelzpunkt liegt bei 280 bis 283 °C.

Beispiel 4



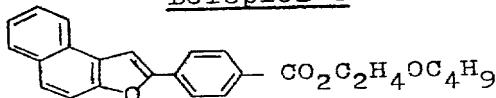
30,6 Teile 2-Formyl-4,6-dichlor-phenyl-(p-cyanbenzyl)-äther
und
27,64 Teile Kaliumcarbonat werden in
170 Teilen Glykolmonomethyläther 90 Minuten lang unter
Rückflußkühlung und Rühren erhitzt. Dann wird die
Mischung auf 20 °C abgekühlt, in
2000 Teile Wasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt
und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 25 g hellgelbe
Kristalle, die bei 180 bis 183 °C schmelzen.

Beispiel 5



4,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carbonsäure-methylester
30,4 Teile 4,5-Benzo-2-phenyl-4'-carbonsäurechlorid und
80 Teile Methanol werden 1 Stunde unter Rückflußkühlung
erhitzt. Die Reaktionslösung wird dann auf 5 °C abgekühlt
und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Man erhält nach dem
Trocknen 7 Teile hellgelbe Kristalle, die bei 184 bis 185 °C
schmelzen.

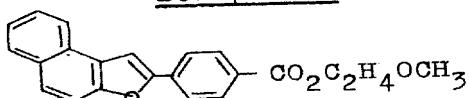
Beispiel 6



4,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carbonsäure-butylglykolester

30,4 Teile 4,5-Benzo-2-phenyl-4-carbonsäurechlorid und
80 Teile Glykolmonobutyläther werden 1 Stunde unter Rück-
flußkühlung gekocht, dann auf 5 °C abgekühlt und in
1500 Teile Wasser eingerührt. Das ausgefallene Produkt wird
abgesaugt und mit 10 Teilen Methanol gewaschen. Die Ausbeute
beträgt 11 Teile, der Schmelzpunkt liegt bei 90 bis 92 °C.

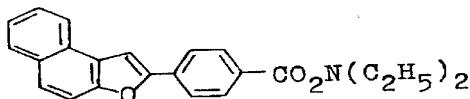
Beispiel 7



4,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carbonsäuremethylglykolester

30,4 Teile 4,5-Benzo-2-phenyl-4'-carbonsäurechlorid und
80 Teile Glykolmonomethyläther werden 1 Stunde unter Rück-
flußkühlung gekocht, nach dem Abkühlen auf 20 °C in
500 Teile Wasser gegossen und das ausgefallene Produkt wird
abgesaugt. Nach dem Trocknen werden die hellgelben Kristalle
aus Isopropanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 15
Teile, der Schmelzpunkt liegt bei 100 bis 102 °C.

Beispiel 8



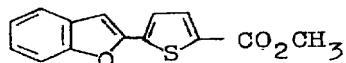
4,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-N,N-diäthyl-carbonamid

30,4 Teile 4,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carbonsäurechlorid
und
8,3 Teile Kaliumcarbonat werden in
80 Teilen Aceton suspendiert. Bei 0 bis 10 °C werden dann
4,82 Teile Diäthylamin zugetropft und nach 10stündigem Führen
wird die Mischung in
1000 Teile Wasser eingerührt und der Niederschlag abgesaugt.
Man erhält 14 Teile hellgelbe Kristalle, die bei 110 bis 112 °C
schmelzen.

-8-

309824 / 1204

Beispiel 9



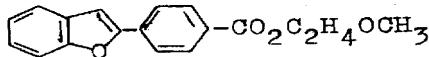
a) 2-(o-Formyl-phenoxy-methyl)-5-carbomethoxy-thiophen

3,66 Teile Salicylaldehyd,
5,72 Teile 5-Carbomethoxy-2-chlormethyl-thiophen,
6,35 Teile wasserfreie Soda und
0,05 Teile Natriumjodid werden 6 Stunden in 35 Teilen
Methanol unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen
auf 20 °C wird in die Mischung 100 Teile Wasser eingerührt,
der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute be-
trägt 9 Teile, der Schmelzpunkt liegt bei 90 bis 94 °C.

b) 2-(5'-Carbomethoxy-phenyl-2')-benzofuran

7 Teile des gemäß a) hergestellten Produktes
50 Teile Glykolmonomethyläther und
6,9 Teile Kaliumcarbonat werden 20 Minuten unter Rückfluß-
kühlung gekocht, dann auf 20 °C abgekühlt und in 600 Teile
Wasser eingerührt. Man saugt ab und kristallisiert aus Eis-
essig/Wasser 3 : 1 um. Man erhält 3 Teile blaßgelbe Kristalle,
die bei 250 °C schmelzen.

Beispiel 10

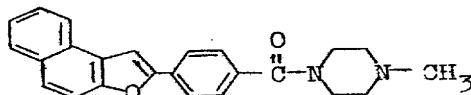


2-Phenyl-benzofuran-4'-carbonsäuremethylester

15,35 Teile 2-Phenyl-benzofuran-4'-carbonsäurechlorid und
80 Teile Glykolmonomethyläther werden 1 Stunde unter Rück-
flußkühlung gekocht, dann auf 5 °C abgekühlt und mit 100
Teilen Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wird ab-
saugt und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 8,5 Teile,
Schmelzpunkt 80 bis 81 °C.

Beispiel 11

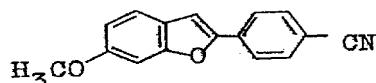
4,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carbonsäure-N-methyl-piperazid



30,4 Teile 4,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carbonsäurechlorid und

8,3 Teile Kaliumcarbonat werden in 80 Teilen Aceton suspendiert und bei 0 bis 5 °C allmählich mit 5,6 Teilen N-Methylpiperazin versetzt. Nach 10-stündigem Rühren wird in 1000 Teile Wasser eingerührt und abgesaugt. Man erhält 14 Teile hellgelbe Kristalle, die bei 180 bis 182 °C schmelzen.

Beispiel 12



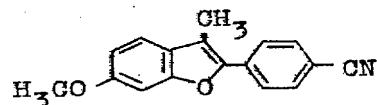
2-(p-Cyanphenyl)-6-methoxy-benzofuran

8 Teile (2-Formyl-5-methoxyphenyl)-(p-Cyanbenzyl)-äther,

8,3 Teile Kaliumcarbonat und

58 Teile Glykolmonomethyläther werden 1/2 Stunde bei 123 °C unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen auf 25 °C werden 500 Teile Wasser zugegeben und der Niederschlag wird abgesaugt. Die Ausbeute an weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 148 °C beträgt 7,5 Teile.

Beispiel 13



2-(p-Cyanphenyl)-3-methyl-6-methoxy-benzofuran

8,45 Teile (2-Acetyl-5-methoxy-phenyl)-(p-cyanbenzyl)-äther,

8,3 Teile Kaliumcarbonat und

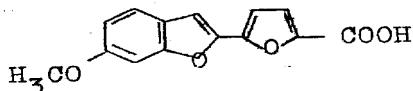
58 Teile Glykolmonomethyläther werden 45 Minuten bei 123 °C unter Rückflußkühlung gekocht.

-10-

309824/1204

Nach dem Abkühlen auf 25 °C wird die Mischung in 300 Teile Wasser eingerührt und abgesaugt. Man erhält 3 Teile weiße Kristalle, die bei 192 bis 195 °C schmelzen.

Beispiel 14



2-Furyl-(2')-6-methoxy-benzofuran-5'-carbonsäure

Die Mischung aus

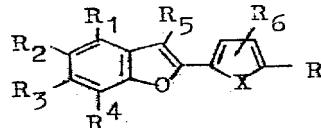
8,7 Teilen 2-(2'-Formyl-5'-methoxy-phenoxy-methyl)-5-carbo-methoxy-furan,

8,3 Teilen Kaliumcarbonat und

53 Teilen Glykolmonomethyläther werden 3 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, dann auf 20 °C abgekühlt und in 1000 Teile 10 %ige Salzsäure eingerührt.

Man saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn. Die Ausbeute an hellgelbem Produkt vom Schmelzpunkt 151 bis 153 °C beträgt 6,5 Teile.

Analog der in den Beispielen 1 bis 15 angegebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle durch Angabe der Substituenten charakterisierten Verbindungen herstellen:



Bsp.	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R
15	—	—	—	H	H	H	H	CONH ₂
16	—	—	—	H	H	H	H	CONHC ₂ H ₅
17	—	—	—	H	H	H	H	CONHC ₄ H ₉
18	-S-	—	—	H	H	H	H	CON(CH ₃) ₂
19	-O-	H	Cl	H	Cl	H	H	CO ₂ CH ₃

- 11 -

309824 / 1204

2161082

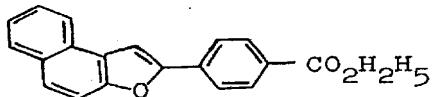
Bsp.	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R
20	-O-	H	H	H	H	CH ₃	H	CO ₂ C ₄ H ₉
21	≡	H	H	H	H	H	H	SO ₂ NHC ₄ H ₉
22	≡	▷		H	H	H	H	SO ₂ N(CH ₃) ₂
23	≡	▷		H	H	H	H	CON▷
24	≡	▷		H	H	H	H	CON▷O
25	-S-	H	Cl	H	Cl	H	H	CON(C ₂ H ₄ OOCCH ₃) ₂
26	-S-	H	H	OCH ₃	H	H	H	CON▷
27	-S-	H	Cl	H	Cl	H	H	CON▷O
28	≡	H	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃
29	≡	H	CON▷N-CH ₃	H	H	H	H	CON▷N-CH ₃
30	≡	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CON▷N-CH ₂ CH ₂ OH
31	≡	▷		H	H	H	H	SO ₂ N▷O
32	≡	H	Cl	H	Cl	H	H	SO ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃
33	-O-	H	Cl	H	Cl	H	H	CON▷N-CH ₃
34	-O-	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CON(CH ₃)C ₄ H ₉
35	-S-	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CON(C ₄ H ₉) ₂
36	-S-	▷		H	H	H	H	CO ₂ C ₄ H ₉
37	-S-	▷		H	H	H	H	CO ₂ N'(C ₂ H ₅) ₂
38	-O-	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CONHCH ₃
39	-O-	H	H	H	H	CH ₃	H	CONHC ₄ H ₉
40	-O-	H	Cl	H	Cl	H	H	CON▷O
41	≡	H	CON▷O	H	H	H	H	CON▷O
42	≡	H	CO ₂ C ₄ H ₉	H	H	H	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉
43	≡	H	Cl	H	Cl	H	Cl	CO ₂ C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉

-12-

309824/1204

2161082

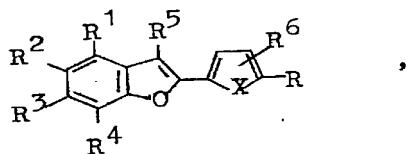
Bsp.	Y	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R
44	--	H	Cl	H	Cl	H	H	$\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{--CH}_3$
45	--	H	Cl	H	Cl	H	H	$\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$
46	--	H	H	H	H	H	H	$\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{--CH}_3$
47	-S-	H	tert. C_4H_9	H	H	H	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$
48	-S-	H	tert. C_4H_9	H	H	H	H	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
49	-S-	H	H	OCH_3	H	H	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
50	-S-	H	H	OCH_3	H	H	H	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{--CH}_3$
51	-O-	H	Cl	H	Cl	H	H	$\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Beispiel 524,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carbonsäure-äthylester

30,4 Teile 4,5-Benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carbonsäurechlorid und 80 Teile Alkohol werden eine Stunde unter Rückflußkühlung gekocht. Die Reaktionslösung wird dann auf 5°C abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit 10 Teilen Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 7 Teile, der Schmelzpunkt liegt bei 153 - 155°C.

Patentansprüche

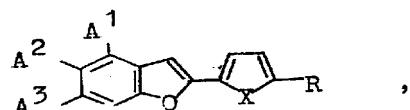
1. Benzofurane der Formel



in der

X den Rest $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{O}-$,
R¹ Wasserstoff, Alkyl oder zusammen mit R² einen annellierten Benzring,
R² Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Carboxyl, Carbalkoxy, Carbamoyl, Alkylcarbamoyl, Dialkylcarbamoyl, Alkylsulfonyl, Alkyloxysulfonyl, Aminosulfonyl, Alkylaminosulfonyl, Dialkylaminosulfonyl oder eine Sulfonsäuregruppe,
R³ Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy,
R⁴ Wasserstoff, Alkyl oder Halogen,
R³ und R⁴ zusammen einen annellierten Benzring,
R⁵ Wasserstoff, Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
R⁶ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Cyan und
R Wasserstoff, Cyan, Carbalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl, Aminosulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Aminosulfonyl oder Alkoxyxsulfonyl oder eine Sulfonsäuregruppe bedeuten.

2. Benzofurane gemäß Anspruch 1 der Formel



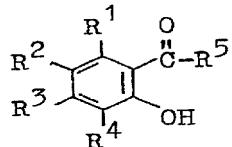
in der

A¹ Wasserstoff oder zusammen mit A² einen annellierten Benzring,
A² Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Chlor, Carboxyl, Carbalkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Carbamoyl und
A³ Wasserstoff, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy bedeuten und X und R die angegebenen Bedeutungen haben.

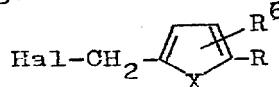
3. Die Verwendung der Benzofurane gemäß Anspruch 1 oder 2 als optische Aufheller.

4. Ein Verfahren zur Herstellung von Benzofuranen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man

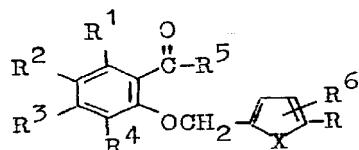
a) Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel

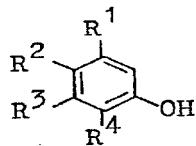


in der Hal Chlor oder Brom bedeutet, zu Verbindungen der Formel

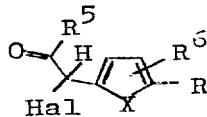


umgesetzt und diese zu Verbindungen der Formel I cyclisiert oder daß man

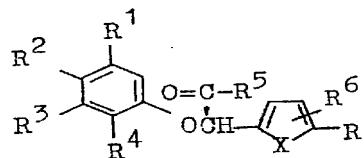
b) Phenolderivate der Formel



mit Verbindungen der Formel



in der Hal Chlor oder Brom bedeutet, zu Verbindungen der Formel



umsetzt und diese zu Verbindungen der Formel I cyclisiert.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

309824/1204

FEDERAL GERMAN REPUBLIC



GERMAN PATENT OFFICE

Int. Cl.: **C 07 d, 5/40**
C 07 d, 5/46; C 07 d, 63/16;
C 07 d, 51/70; C 08 k, 1/75
D 06 1, 3/00

German Cl.: **12 q, 24**
12 q, 26
12 p, 6
39 b8, 1/75
8 i, I

PUBLISHED APPLICATION 2161 082

File No.: P 21 61 082.2
Date of application: December 9, 1971
Date of publication: June 14, 1973

Priority based on exhibition:

Union priority

Date:

Country:

File No.:

Title: Benzofurans

Addition to:

Separation from:

Applicant: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

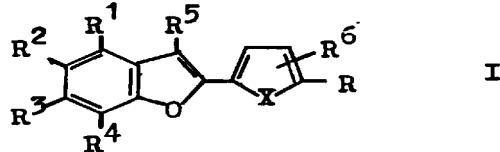
Agent under §16, Patent Law:

Named as inventors: Mach, Wolfgang, Dr., 6832 Hockenheim;
Scheuermann, Horst, Dr., 6700 Ludwigshafen

Our Reference: O.Z. 27 847 Bg/Fe
670 Ludwigshafen, December 8, 1971

Benzofurans

The invention concerns compounds of formula I



in which

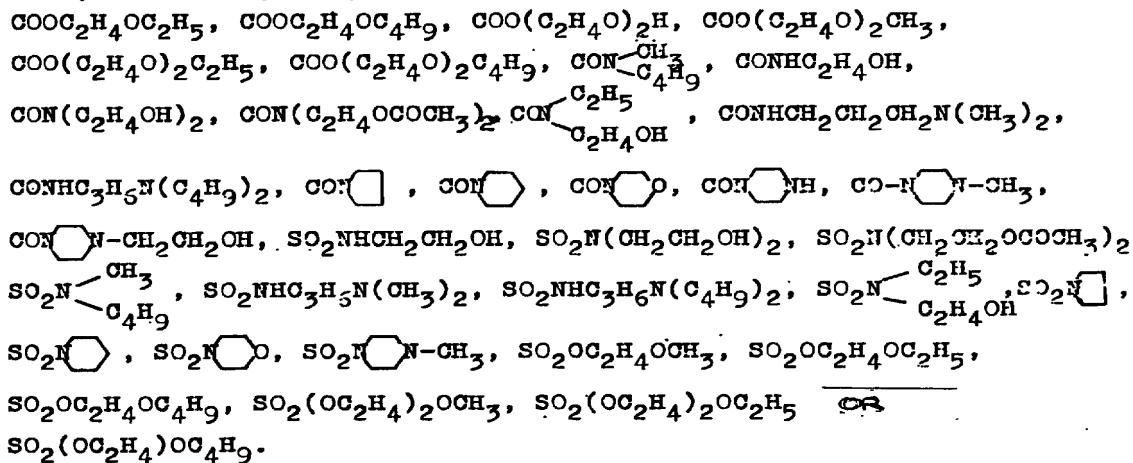
- X means the radical $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{S}-$ or $-\text{O}-$,
- R^1 means hydrogen, alkyl or, together with R^2 , an annelated benzo ring,
- R^2 means hydrogen, alkyl, alkoxy, halogen, carboxyl, carbalkoxy, carbamoyl, alkylcarbamoyl, dialkylcarbamoyl, alkylsulfonyl, alkoxyssulfonyl, aminosulfonyl, alkylaminosulfonyl, dialkylaminosulfonyl or a sulfonic acid group,
- R^3 means hydrogen, alkyl or alkoxy,
- R^4 means hydrogen, alkyl or halogen,
- R^3 and R^4 together mean an annelated benzo ring,
- R^5 means hydrogen, alkyl or optionally substituted phenyl,
- R^6 means hydrogen, halogen, alkyl or cyanogens, and
- R means hydrogen, cyanogen, carbalkoxy, optionally substituted carbamoyl, aminosulfonyl, optionally substituted aminosulfonyl or alkoxyssulfonyl or a sulfonic acid group.

In the general definition, alkyl and alkoxy are understood to be radicals with 1 to 4 C atoms in particular, halogen is understood to be chlorine or bromine, carbalkoxy is understood to be radicals with a total of 2 to 9 C atoms, N-substituted carbamoyl radicals are understood to be radicals with up to 11 C atoms, alkylsulfonyl and alkoxyssulfonyl are understood to be radicals with 1 to 4 C atoms, and N-substituted aminosulfonyl radicals are understood to be radicals with up to 11 C atoms.

Individual alkyl radicals for R^1 through R^6 are, for example, methyl, ethyl or t-butyl. Alkoxy radicals are, for example, methoxy, ethoxy or butoxy.

Apart from the individual ones already cited, R^2 radicals are, for example, carbomethoxy, carboethoxy, carbobutoxy, carbo- β -hydroxyethoxy, carbo- β -methoxyethoxy, N-methylcarbamoyl, N-ethylcarbamoyl, N-butylcarbamoyl, N,N-dimethylcarbamoyl, N,N-diethylcarbamoyl, N,N-dibutylcarbamoyl, methylsulfonyl,

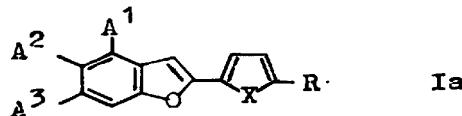
ethylsulfonyl, methoxysulfonyl, ethoxysulfonyl, butoxysulfonyl, methylaminosulfonyl, dimethylaminosulfonyl, butylaminosulfonyl and the radicals of formulas:



Optionally substituted phenyl radicals for R^5 are, for example: chlorophenyl, methylphenyl, methoxyphenyl or ethoxyphenyl.

In the general definition given, the same radicals can be cited for R as for R^2 .

Of particular technical significance are compounds of formula Ia



in which

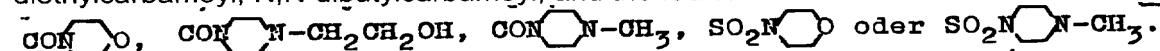
A^1 means hydrogen or, together with A^2 , an annelated benzo ring,

A^2 means hydrogen, alkyl with 1 to 4 C atoms, chlorine, carboxyl, carbalkoxy or optionally substituted carbamoyl and

A^3 means hydrogen, methoxy, ethoxy, propoxy or butoxy, and
 X and R have the meanings given.

Preferred A^2 radicals are:

Hydrogen, chlorine, tert. butyl, carbomethoxy, carboethoxy, carbobutoxy, carbo- β -methoxy-ethoxy, N-butyl-carbamoyl, N-ethylcarbamoyl, N,N-dimethylcarbamoyl, N,N-diethylcarbamoyl, N,N-dibutylcarbamoyl, and the radicals of the formulas

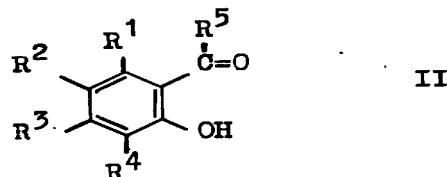


Preferred R radicals are:

Cyanogen, carbomethoxy, carboethoxy, carbobutoxy, carbo- β -methoxyethoxy, N-methylcarbamoyl, N-butylcarbamoyl, N,N-dimethylcarbamoyl, N,N-diethylcarbamoyl or

N,N-dibutylcarbamoyl, and the radicals of the formulas $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$, $\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$, $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$, CONH , $\text{CON}(\text{N}-\text{CH}_3)$, $\text{CON}(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ or $\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$.

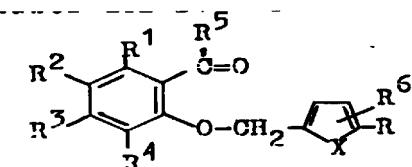
To produce the compounds of formula I, compounds of formula II



can be reacted with compounds of formula III

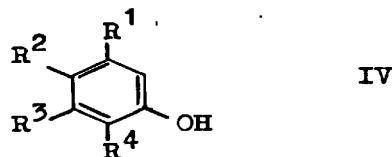


in which Hal means chlorine or bromine, and the intermediate product of the formula

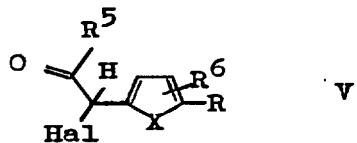


can be converted into the compounds of formula I. This method is known in principle from the literature and can be analogously applied in the production of the new compounds of formula I.

Phenol derivatives of formula IV



can also be reacted with compounds of formula V



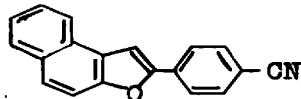
to produce compounds of formula I.

Production details can be seen from the examples.

The new compounds are colorless to pale yellow and are suitable, depending on constitution, as optical bleaches for natural and synthetic fibers, particularly polyamides, cellulose esters, polyesters and acrylonitrile polymers. They are also suitable for the mass bleaching of these substrates.

In the following examples, the parts and percentages given refer to weight.

Example 1



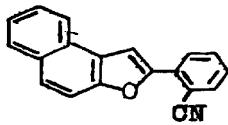
a) 1-formyl-naphthyl-(2)-4'-cyano-benzyl-ether

is obtained by boiling for six hours a mixture of
 5.16 parts 2-hydroxy-1-naphthaldehyde,
 4.54 parts p-cyanobenzyl chloride,
 6.35 parts anhydrous soda and
 0.05 parts sodium iodide in
 35 parts methanol, then cooling to 20°C, and adding
 100 parts water and extracting the substance precipitated.
 The yield of this intermediate product is 4 parts, and the melting point is 161 to 163°C.

b) 4,5-benzo-2-(p-cyanophenyl)-benzofuran

A mixture of
 4.3 parts of the intermediate compound obtained in a),
 4.14 parts potassium carbonate and
 30 parts glycol monomethylether is heated for 10 minutes to 123°C.
 It is then cooled to 20°C, 100 parts water are added and the precipitated product is extracted. The yield is 3.5 parts and the melting point is 166°C.

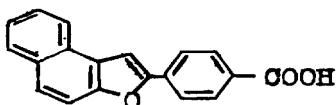
Example 2



4,5-benzo-2-(o-cyanophenyl)-benzofuran

14 parts 2-(1-formyl-naphthyl)-(o-cyanophenyl)-ether,
13.82 parts potassium carbonate and
80 parts glycol monomethylether are heated for 90 minutes with stirring and reflux condensation. After cooling to 20°C, the mixture is stirred into 1000 parts water, and the precipitate is extracted and dried. After recrystallization from alcohol, 12 g of colorless crystals are obtained which melt at 163 to 164°C.

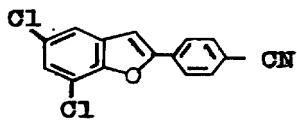
Example 3



4,5-benzo-2-(p-carboxy-phenyl)-benzofuran

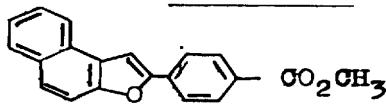
20 parts 4,5-benzo-2-(p-cyanophenyl)-benzofuran,
10 parts soda lye,
50 parts water and
100 parts glycol monomethylether are stirred for 5 hours at 100°C, and then, after cooling to 20°C,
50 parts concentrated hydrochloric acid are added. The reaction mixture is then stirred into
2000 parts water, and the precipitated product is extracted and dried. The yield is 15 parts and the melting point is 280 to 283°C.

Example 4



30.6 parts 2-formyl-4,6-dichloro-phenyl-(p-cyanobenzyl)-ether and
27.64 parts potassium carbonate are heated in
170 parts glycol monomethylether for 90 minutes with reflux condensation and stirring.
The mixture is then cooled to 20°C, and stirred into
2000 parts water. The precipitate is extracted and recrystallized from glacial acetic acid.
25 g of bright yellow crystals are obtained which melt at 180 to 183°C.

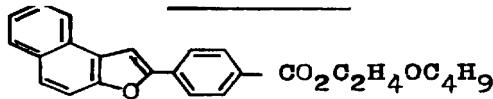
Example 5



4,5-benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid-methylester

30.4 parts 4,5-benzo-2-phenyl-4'-carboxylic acid chloride and 80 parts methanol are heated for 1 hour under reflux condensation. The reaction solution is then cooled to 5°C and the precipitated product is extracted. After drying, 7 parts bright yellow crystals are obtained which melt at 184 to 185°C.

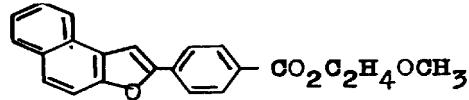
Example 6



4,5-benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid-butylglycol ester

30.4 parts 4,5-benzo-2-phenyl-4-carboxylic acid chloride and 80 parts glycol monobutylether are boiled for 1 hour with reflux condensation, then cooled to 5°C and stirred into 1500 parts water. The precipitated product is extracted and washed with 10 parts methanol. The yield is 11 parts and the melting point is 90 to 92°C.

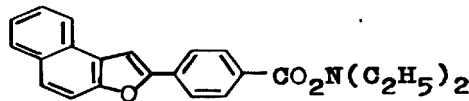
Example 7



4,5-benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid methylglycol ester

30.4 parts 4,5-benzo-2-phenyl-4'-carboxylic acid chloride and 80 parts glycol monomethylether are boiled for 1 hour with reflux condensation and poured, after cooling to 20°C, into 500 parts water. The precipitated product is extracted. After drying, the bright yellow crystals are recrystallized from isopropanol. The yield is 15 parts and the melting point is 100 to 102°C.

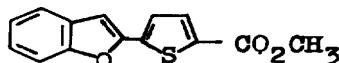
Example 8



4,5-benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-N,N-diethyl-carbonamide

30.4 parts 4,5-benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid chloride and 8.3 parts potassium carbonate are suspended in 80 parts acetone. Then 4.82 parts diethylamine are added in drops at 0 to 10°C and after being stirred for 10 hours, the mixture is stirred into 1000 parts water and the precipitate is extracted. 14 parts bright yellow crystals are obtained which melt at 110 to 112°C.

Example 9



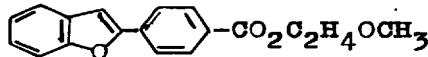
a) 2-(o-formyl-phenoxy)methyl-5-carbomethoxy-thiophene

3.66 parts salicylaldehyde, 5.72 parts 5-carbomethoxy-2-chloromethyl-thiophene, 6.35 parts anhydrous soda and 0.05 parts sodium iodide are boiled for 6 hours in 35 parts methanol with reflux condensation. After cooling to 20°C, 100 parts water are stirred into the mixture, and the precipitate is extracted and dried. The yield is 9 parts with a melting point of 90 to 94°C.

b) 2-(5'-carbomethoxy-phenyl-2')-benzofuran

7 parts of the product prepared in accordance with a), 50 parts glycol monomethylether and 6.9 parts potassium carbonate are boiled for 20 minutes with reflux condensation, then cooled to 20°C and stirred into 600 parts water. The product is then extracted and recrystallized from glacial acetic acid / water 3:1. 3 parts pale yellow crystals are obtained which melt at 250°C.

Example 10

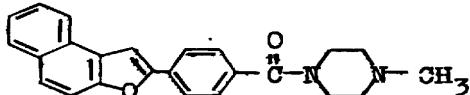


2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid methylglycol ester

15.35 parts 2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid chloride and

80 parts glycol monomethylether are boiled for 1 hour with reflux condensation, then cooled to 5°C and mixed with 100 parts water. The product precipitated is extracted and dried. The yield is 8.5 parts, with a melting point of 80 to 81°C.

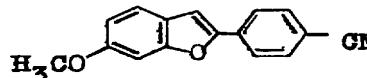
Example 11



4,5-benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid-N-methyl-piperazine

30.4 parts 4,5-benzo-2-phenyl-1-benzofuran-4'-carboxylic acid chloride and 8.3 parts potassium carbonate are suspended in 80 parts acetone and gradually mixed at 0 to 5°C with 6.6 parts N-methyl piperazine. After being stirred for 10 hours, the mixture is stirred into 1000 parts water and extracted. 14 parts bright yellow crystals are obtained which melt at 180 to 182°C.

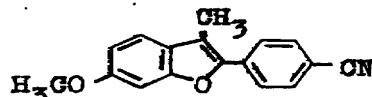
Example 12



2-(p-cyanophenyl)-6-methoxy-benzofuran

8 parts (2-formyl-5-methoxyphenyl)-(p-cyanobenzyl)-ether, 8.3 parts potassium carbonate and 58 parts glycol monomethylether are boiled for ½ hour at 123°C with reflux condensation. After cooling to 25°C, 500 parts water are added and the precipitate is extracted. The yield of white crystals with a melting point of 148°C is 7.5 parts.

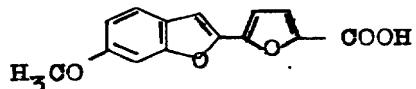
Example 13



2-(p-cyanophenyl)-3-methyl-6-methoxy-benzofuran

8.45 parts (2-acetyl-5-methoxy-phenyl)-(p-cyanobenzyl)-ether, 8.3 parts potassium carbonate and 58 parts glycol monomethylether are boiled for 45 minutes at 123°C with reflux condensation. After cooling to 25°C, the mixture is stirred into 300 parts water and extracted. 3 parts white crystals which melt at 192 to 195°C are obtained.

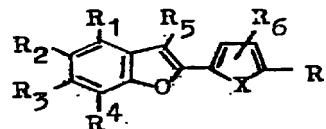
Example 14



2-furyl-(2')-6-methoxy-benzofuran-5'-carboxylic acid

The mixture of
8.7 parts 2-(2'-formyl-5'-methoxy-phenoxyethyl)-5-carbomethoxy-furan,
8.3 parts potassium carbonate and
53 parts glycol monomethylether are boiled for 3 hours with reflux condensation, then
cooled to 20°C and stirred into
1000 parts 10% hydrochloric acid.
The precipitate is extracted and dried. The yield of bright yellow product with a melting
point of 151 to 153°C is 6.5 parts.

As in the methods given in examples 1 through 15, the compounds characterized in the
following table by indication of the substituents can also be produced:

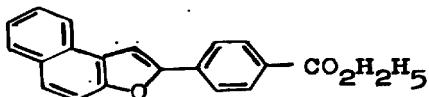


Ex.	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R
15				H	H	H	H	CONH ₂
16				H	H	H	H	CONHC ₂ H ₅
17				H	H	H	H	CONHC ₄ H ₉
18	-S-			H	H	H	H	CON(CH ₃) ₂
19	-O-	H	Cl	H	Cl	H	H	CO ₂ CH ₃

Ex.	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R
20	-O-	H	H	H	H	CH ₃	H	CO ₂ C ₄ H ₉
21	≡	H	H	H	H	H	H	SO ₂ NHC ₄ H ₉
22	≡	▷		H	H	H	H	SO ₂ N(CH ₃) ₂
23	≡	▷		H	H	H	H	CON▷
24	≡	▷		H	H	H	H	CON▷O
25	-S-	H	Cl	H	Cl	H	H	CON(C ₂ H ₄ OCOCH ₃) ₂
26	-S-	H	H	OCH ₃	H	H	H	CON▷
27	-S-	H	Cl	H	Cl	H	H	CON▷O
28	≡	H	CO ₂ CH ₃	H	H	H	H	CO ₂ CH ₃
29	≡	H	CON▷N-CH ₃	H	H	H	H	CON▷N-CH ₃
30	≡	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CON▷N-CH ₂ CH ₂ OH
31	≡	▷		H	H	H	H	SO ₂ ▷O
32	≡	H	Cl	H	Cl	H	H	SO ₂ OC ₂ H ₄ OCH ₃
33	-O-	H	Cl	H	Cl	H	H	CON▷N-CH ₃
34	-O-	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CON-CH ₃ C ₄ H ₉
35	-S-	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CON(C ₄ H ₉) ₂
36	-S-	▷		H	H	H	H	CO ₂ C ₄ H ₉
37	-S-	▷		H	H	H	H	CO ₂ N'(C ₂ H ₅) ₂
38	-O-	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CONHCH ₃
39	-O-	H	H	H	H	CH ₃	H	CONHC ₄ H ₉
40	-O-	H	Cl	H	Cl	H	H	CON▷O
41	≡	H	CON▷O	H	H	H	H	CON▷O
42	≡	H	CO ₂ C ₄ H ₉	H	H	H	Cl	CO ₂ C ₄ H ₉
43	≡	H	Cl	H	Cl	H	Cl	CO ₂ C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉

Ex.	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R
44	—	H	Cl	H	Cl	H	H	SO ₂ N—C ₆ H ₄ —N—CH ₃
45	—	H	Cl	H	Cl	H	H	SO ₂ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
46	—	H	H	H	H	H	H	SO ₂ N—CH ₃ —C ₄ H ₉
47	—S—	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CO ₂ C ₂ H ₄ OC ₄ H ₉
48	—S—	H	tert.C ₄ H ₉	H	H	H	H	CONC ₆ H ₅
49	—S—	H	H	OCH ₃	H	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅
50	—S—	H	H	OOH ₃	H	H	H	CONC ₆ H ₅ —N—CH ₃
51	—O—	H	Cl	H	Cl	H	H	CONC ₆ H ₅

Example 52

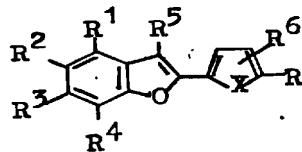


4,5-benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid-ethylester

30.4 parts 4,5-benzo-2-phenyl-benzofuran-4'-carboxylic acid chloride and 80 parts alcohol are boiled for one hour with reflux condensation. The reaction solution is then cooled to 5°C, and the precipitated product is extracted, washed with 10 parts alcohol, and dried. The yield is 7 parts and the melting point is 153 to 155°C.

Claims

1. Benzofurans of the formula



in which

X means the radical $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{S}-$ or $-\text{O}-$,

R^1 means hydrogen, alkyl or, together with R^2 , an annelated benzo ring,

R^2 means hydrogen, alkyl, alkoxy, halogen, carboxyl, carbalkoxy, carbamoyl, alkylcarbamoyl, dialkylcarbamoyl, alkylsulfonyl, alkoxyssulfonyl, aminosulfonyl, alkylaminosulfonyl, dialkylaminosulfonyl or a sulfonic acid group,

R^3 means hydrogen, alkyl or alkoxy,

R^4 means hydrogen, alkyl or halogen,

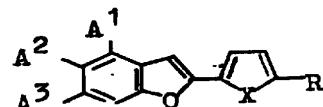
R^3 and R^4 together mean an annelated benzo ring,

R^5 means hydrogen, alkyl or optionally substituted phenyl,

R^6 means hydrogen, halogen, alkyl or cyanogen and

R means hydrogen, cyanogen, carbalkoxy, optionally substituted carbamoyl, aminosulfonyl, optionally substituted aminosulfonyl or alkoxyssulfonyl or a sulfonic acid group.

2. Benzofurans according to claim 1 of the formula



in which

A^1 means hydrogen or, together with A^2 , an annelated benzo ring,

A^2 means alkyl with 1 to 4 C atoms, chlorine, carboxyl, carbalkoxy or optionally substituted carbamoyl and

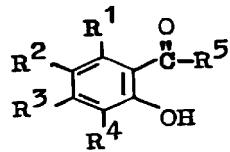
A^3 means hydrogen, methoxy, ethoxy, propoxy or butoxy, and

X and R have the meanings given.

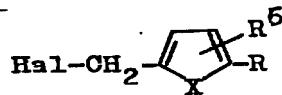
3. The use of the benzofurans according to claim 1 or 2 as optical bleaches.

4. A method for producing benzofurans according to claim 1 or 2, characterized in that

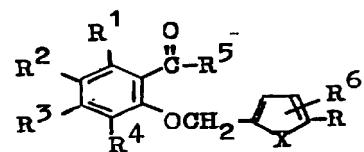
a) compounds of the formula



are reacted with compounds of the formula

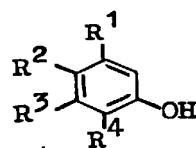


in which Hal means chlorine or bromine, to form compounds of the formula

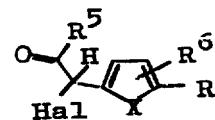


and this is cyclized to form compounds of formula I or

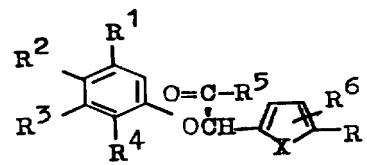
b) phenol derivatives of the formula



are reacted with compounds of the formula



in which Hal means chlorine or bromine, to form compounds of the formula



and this is cyclized to form compounds of formula I.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG